





ESTERIFICATION

Patent number: JP7173103
Publication date: 1995-07-11
Inventor: KORUNERISU ROERANDO BAENSU; HERUBE
HINEKENSU; JIYURIEN MARUTENSU
Applicant: MEERN BV ENGELHARD DE (NL);; FINA RESEARCH
Classification:
- **international:** C07C69/30; B01J29/04; C07C67/03; C07B61/00
- **european:** C07C67/03; C08F8/12; C08F16/06
Application number: JP19940116052 19940506
Priority number(s): EP19930201272 19930504; EP19930201273 19930504

Also published as:

 EP0623581 (A2)
 US5508457 (A1)
 EP0623581 (A3)
 EP0623581 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP7173103

Abstract of corresponding document: **US5508457**

The invention is directed to a process for the transesterification of carboxylic acid esters, in which process a catalyst is used which is substantially insoluble in the reaction mixture under reaction conditions, said catalyst comprising at least one silicate of the Group IVB elements of the Periodic Table as the active component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173103

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 69/30		9279-4H		
B 0 1 J 29/04				
C 0 7 C 67/03		9279-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-116052	(71) 出願人	591165975 エンゲルハート デ メールン ビー. ブイ. ENGELHARD DE MEERN BESLOTEN VENNOOTSHA P オランダ国、3454 ビーケー デ メール ン、ストリークフィエルテル 67
(22) 出願日	平成6年(1994)5月6日	(71) 出願人	594089566 フィナ リサーチ エス. エー. ベルギー国、7181 フェリュイ、ゾーン インダストリエール シー (番地なし)
(31) 優先権主張番号	9 3 2 0 1 2 7 2. 7	(74) 代理人	弁理士 松井 光夫
(32) 優先日	1993年5月4日		
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		
(31) 優先権主張番号	9 3 2 0 1 2 7 3. 5		
(32) 優先日	1993年5月4日		
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル化方法

(57) 【要約】

【目的】 カルボン酸エステルのエステル交換反応のための、従来の方法の欠点を有さない、新規な方法及び該方法に用いる触媒を提供すること。

【構成】 反応条件下で反応混合物に実質的に不溶性である触媒を用いたカルボン酸エステルのエステル交換方法であって、該触媒は、活性成分として、周期表第4A族元素のシリケートの少なくとも一つを含むところのカルボン酸エステルのエステル交換反応の方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応条件下で反応混合物に実質的に不溶性である触媒を用いたカルボン酸エステルのエステル交換方法であって、該触媒は、活性成分として、周期表第4A族元素のシリケートの少なくとも一つを含むところのカルボン酸エステルのエステル交換反応の方法。

【請求項2】 該第4A族元素がチタン又はジルコニウムであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 該触媒が、結晶性チタンシリケート、結晶性チタン-アルミニウムシリケート及びアモルファスチタンシリケートからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項2記載の方法。

【請求項4】 触媒としてチタンゼオライトを用いることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 該アモルファスチタンシリケートがシリカ及びチタンの均一混合オキシドを含むことを特徴とする、請求項3記載の方法。

【請求項6】 カルボン酸エステルがアルコール、カルボン酸或いはカルボン酸エステルでエステル交換されることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 トリグリセリドがアルコールでエステル交換されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 エステル又はポリマー状エステルがエステル交換されることを特徴とする、請求項1乃至7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 用いる触媒が、金属として計算して、1～60重量%の該第4A族元素を含んでいることを特徴とする、請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 該第4A族元素の量が、金属として計算して、反応体の重量をベースとして、少なくとも0.001重量%であることを特徴とする、請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】 活性成分として、周期表第4A族の元素の少なくとも一つのシリケートを含んだ、カルボン酸エステルのエステル交換反応用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、不均一系触媒を用いた、カルボン酸エステルのエステル交換反応のための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カルボン酸エステル及びその誘導体のエステル交換反応は、他の重要な化学物質の中間体として使用される、種々の市販の非常に興味ある化学物質、例えば、グリセロール及び脂肪酸エステル、を調製するためのよく知られた方法である。それらのために種々の方法が利用可能であるが、それらのものは全て、均一系触媒又は不均一系触媒を用いている。

【0003】カルボン酸エステルのエステル交換反応は、3つの反応グループ、即ち、アルコールのエステル交換反応つまりアルコールシス、カルボン酸（或いは酸無水物）のエステル交換反応つまりアシドリシス、及びカルボン酸エステルのエステル交換反応を含む。これらの反応の内、特にトリグリセリドのアルコールシスが重要である。

【0004】エステル（交換）反応においては、多くの均一系触媒が文献中に開示されている。それらの具体例としては、酸、例えば、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸及びベンゼンスルホン酸がある。アルカリアルコキシド及びアルカリ土類カーボネートのようなアルカリ物質も開示されている。文献に開示されている均一系触媒のその他のグループは、アルコキシ基やアシル基を有した遷移金属化合物、例えば、チタンキレート及びチタンスズ錯体をベースとしたものである。

【0005】上記のタイプの均一系触媒の使用は、種々の欠点を有している。酸及びアルカリ物質は共に、副生物の生成を引き起こし、加えて、反応生成物は、反応の終わりにおいて中性化されることが要求される。トリグリセリドのメタノリシスのために現在市販されている触媒は、ナトリウムメトキシドがあり、これは、生成物がナトリウムで不純になるという欠点を有している。

【0006】遷移金属をベースとしたものも含めたアルカリ触媒は、フィード中の水の存在に対して耐性でなく、それらは、許容できない生成物の着色をもたらし、加えて、環境問題を有する。

【0007】米国特許第4032550号明細書は、直接のエステル化反応又はエステル交換反応のための固定支持した遷移金属触媒を開示している。この明細書によれば、一般に、チタンアルコキシドは触媒の前駆物質として用いられている。しかしながら、それらの担持された触媒は、再現可能に調製するのが容易ではなく、担持体の性質に依存して、望ましくない副生物の生産をもたらすであろう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カルボン酸エステルのエステル交換反応のための、従来の方法の欠点を有さない、新規な方法及び該方法に用いる触媒を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ある種のシリケート、即ち、第4A族シリケートが、エステル交換反応において非常に良好な触媒性質を有するという驚くべき見識に基づくものである。従って、本発明は、不均一系触媒の使用に基づいた、カルボン酸エステルのエステル交換反応のための方法に関するものであり、該触媒は、活性成分として第4A族元素のシリケートを含む。

【0010】前記シリケートは、結晶性シリケート又はアモルファスシリケートのいずれでもよい。本発明に従

った触媒に用いられる活性金属成分は、元素の周期表の第4A族から選択される。前記第4A族は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ウニルクアジウムからなる。それらの元素中、特に、チタン及びジルコニウムが好ましく、最良の結果は、チタンで得られる。

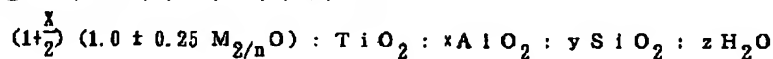
【0011】適した触媒は、とりわけ、結晶性チタンシリケート、結晶性チタンアルミニウムシリケート、アモルファスチタンシリケート、及び対応するジルコニウム化合物である。例えば、結晶性チタンシリケートは、米国特許第4938939号明細書、第4853202号明細書、及び第5011591号明細書に開示されているチタンモレキュラーシーブゼオライト、及びヨーロッパ特許出願第405978号公報に開示されているチタン-アルミニウムシリケートがあり、それらの明細書及び公報の内容は、引用することにより本明細書の一部をなす。アモルファスシリケートは、一般に、ケイ素及び前記第4A族元素の均一系混合オキシドをベースとしている。更に詳しくは、均一系シリケートはチタン及びケイ素の混合オキシドである。

【0012】本発明に用いた前述のタイプの触媒の利点の一つは、固定ベッド法の適用が可能となった点であり、それは、スラリー相法を越える利点を有する。本発明のそれ以外の利点は、触媒の損失が起こらないこと、触媒からの不純物が生成物中に存在しないこと、高純度の生成物が得られること、例えばグリセロールでは、アルコールシス反応において、フィードに存在する遊離の脂肪酸も工程の間にエステル化され、このことは、市販のNaOCH₃、触媒では起こらない、及び/又は発泡は無いが非常に少ないことである。本発明のその他の利点は、供給原料の組成に対する触媒の感受性の減少にあり、そのことは他の、低精製の供給原料の使用を許容する。

【0013】本発明の方法は、バッチ法として、又は連続法或いは半連続法で行い得る。選択された方法の条件及びタイプに依存して、触媒は、反応混合物中でスラリー状にすることもでき、又は、固定ベッド状で用いることもできる。

【0014】本発明のエステル交換反応は、アルコール、カルボン酸又はエステルを用いたカルボン酸エステルの全てのタイプのエステル交換反応を含む。

【0015】本発明の方法で行いうる反応の具体例は、スラリー相或いは固定ベッドでのトリグリセリドのアルミ



(ここで、Mは、n価を有する少なくとも一つのカチオンであり、xは0~5であり、yは1.0~100.0であり、zは0~100である)を有する。好ましい具体例は、Mがプロトンとアルカリ金属カチオン、特にナトリウム及びカリウムとの混合物であり、そして、yは少なくとも1.0であって、約2.5、特に10までの範

* コーリスス、即ちアルコールとトリグリセリドの対応する脂肪酸エステルへのエステル交換反応、ジオクチルフタレート生成、アルコールを用いたポリビニルアセテートからのポリビニルアルコールの生成、及びカルボン酸を用いたエステルのエステルの交換反応がある。

【0016】上記で提示した反応の内、トリグリセリドのエステル交換反応、更に詳しくは、メタノリシス及びポリビニルアルコールの生成は、工業的に非常に重要な反応である。この点に関し、ポリビニルアセテートからのポリビニルアルコールの生成は、実際は、アセテート基とメタノールとのエステル交換反応であり、結果としてメチルアセテート及びポリビニルアルコールが形成されるということが注目される。

【0017】用いた反応のタイプに依存して、条件は、それなりに修正することもでき又すべきである。一般に、反応は、上昇した温度で、大気圧もしくはそれよりも高い圧力下で行われる。反応は、反応体及び触媒のみを含んだ系で行うのが好ましい。また、溶媒が存在してもかまわないが、溶媒は反応に対し不活性であることが好ましい。触媒は、水の存在に対して感受性ではない。けれども、水が一又はそれ以上の成分と反応して、方法の収率の減少を引き起こすかもしれないことを注意すべきである。反応は、周囲温度(20℃)又はそれよりも高い温度で行い、該温度は少なくとも45℃、更に詳しくは、45~300℃の間であるのが好ましい。反応時の圧力は、上記大気圧の時は、自己圧力、即ち、反応系に広がった温度での全ての成分の分圧の合計に対応する圧力、であるのが好ましい。一般に、圧力は、1~50バールになるであろう。

【0018】触媒の実際の選択は、つまり、結晶状かアモルファス状か、活性元素の種類、及びシリケートの実際の構造は、反応のタイプに依存する。結晶性モレキュラーシーブシリケートの生成を示すために引用した特許明細書及び公報に見られるように、種々の孔径のものが得られる。分子サイズ、用いる溶媒中での拡散特性、及び要求される反応速度に依存して、特定の孔径を選択できる。種々の結晶性シリケートの適した孔径は、4~100オングストロームである。

【0019】チタンゼオライトは、一般に化学組成、

【0020】

【化1】

囲である。要求されるゼオライトの孔径に依存して、yの値は変化する。約3~4オングストロームの孔径では、yの値は、1.0~10.0、好ましくは2.5~5の範囲である。およそ8オングストロームの孔径では、yの値は、2.5~25、好ましくは2.5~10の範囲である。

【0021】xが0の場合は、ゼオライトはチタンゼオライトとなり、一方、xの値が0.05～5の範囲では、ゼオライトはチタンアルミニウムゼオライトになる。

【0022】原カチオンMは、よく知られた交換法により、少なくともその一部は、他のカチオンに置換できる。好ましい置換カチオンは、水素、アンモニウム、稀土及びそれらの混合物を含む。

【0023】本発明で有用な、購入可能なチタン及びチタンアルミニウムゼオライトは、例えば、エンゲルハート社 (Engelhard Corporation) のゼオライトETS-4、ETS-10、及びETAS-10である。ETSシリーズはチタンゼオライトであり、ETAS物質はチタンアルミニウムゼオライトである。

【0024】触媒中の活性金属の量も、触媒のタイプ及び実際の反応に依存する。一般に、金属の量は、触媒をベースにして1～60重量%、好ましくは5～40重量%の範囲である。反応それ自身は、反応体の重量をベースとして、少なくとも0.001重量%の活性金属を要*

$$\frac{\text{CN-メチルエステル (取り出し) (\%)}}{\text{メチルエステル (取り出し) + その他 (取り出し) (\%)}} \times 100$$

(ここで、“その他”は、通常反応中間体である群、即ち、モノー及びジグリセリドから主としてなる、を表し、Nは、意図されたメチルエステルのアルキル鎖中の炭素原子の数である。

【0029】収率(%)は、脂肪酸メチルエステルへの選択率とトリグリセリドの分裂度の積として定義した。

【0030】実施例1

高圧オートクレーブに、110gの大豆オイル(SB O)及び0.367gのETAS-10ゼオライト(チタン含量、10.4重量%)を充填した。オートクレーブに窒素を流し、排気して真空にし、次いで、220℃まで加熱した、その間攪拌を続けた。オートクレーブに接続した別途のポンペに、73.6gのメタノールを充填し、これも、220℃まで加熱した。両方の容器の温度が220℃に達したとき、これらの容器の間のバルブを開け、メタノールの大部分を、その蒸気圧により、真空のオートクレーブ中に押しやった。オートクレーブへ移行したメタノールの実際の量は、バルブ開閉の前後においてポンペの重量を測定することによって決定した。

* 求する。反応における活性金属の量の好ましい範囲は反応体の重量を元に計算して、0.01～10重量%である。

【0025】

【実施例】本発明の種々の適用を、以下の実施例により説明する。トリグリセリドのメタノリシスにおける、種々の触媒の活性及び選択性を比較すべく、以下の定義を、以下に示したデータに用いた。

【0026】分裂度は、反応中に転化されたトリグリセリドの相対量として定義した。

トリグリセリド(仕込み)(重量%) - トリグリセリド(取り出し)(重量%)

ここでトリグリセリド(仕込み)(重量%) = 100とする。

【0027】脂肪酸メチルエステルの選択率は、生成物の全量をベースとして、生成物中のメチルエステルの%として定義した。

【0028】

【数1】

メタノールの添加時に、約60℃の温度下降が観察され、これはメタノールの蒸発によって引き起こされた。同時に、オートクレーブの圧力が最大まで上昇し、これは触媒の活性に依存する。この特定の実験では、4.5のメタノール/大豆オイル比及び21バールの最大圧が得られた。

【0031】種々の反応時間の後、試料を採取した。試料をヘプタンに溶解し、その組成を、ガスクロマトグラフィ分析によって決定した。

【0032】反応90分後に、分裂度71.2%に達し、脂肪酸メチルエステルへの選択率80.0%、結果としてメチルエステルの収率57.7%となった。

【0033】実施例2～4

一連の実験を、他の触媒(ETS-4 チタン含量14.9重量%、TISチタン含量38重量%)を用いて、実施例1に記載の方法に従って行った。種々の触媒の関係するパラメータ及び活性を表1に示す。

【0034】

【表1】

表1 メタノールによる大豆オイルのアルコールシスにおける種々の触媒の成績
(全オートクレープ含量をベースとして、触媒を0.23重量%とした)

実施例	触媒	最大圧力 (バー)	MeOH/SBO 比	分裂度 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
2	ETS-10	21.0	4.2	69.0	76.2	52.6
3	ETS-4	18.0	4.3	96.9	88.4	85.7
4	TIS*	19.0	4.1	81.7	82.1	67.1

*: アモルファス沈殿チタンシリケート。

* これらの実験の結果を表2に示す。ETAS-10のチタン含量: 9.4重量%。

実施例5~7

一連の実験を、供給原料として、大豆オイルの代わりに

【0035】

牛脂を用いて、実施例1に記載の方法に従って行った。*

【表2】

表2 メタノールによる牛脂のアルコールシスにおける種々の触媒の成績 (全オートクレープ含量をベースとして、触媒を0.23重量%とした)

実施例	触媒	最大圧力 (バー)	MeOH/牛脂 比	分裂度 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
5	ETAS-10	18.5	4.3	30.6	62.4	19.1
6	ETS-4	20.0	4.1	44.1	67.2	29.6
7	TIS	17.5	4.4	34.7	56.1	19.5

【0036】実施例8~10

押出物(1/16インチ、四葉形)をパウダーゼオライト物質から、パウダーを、バインダーとしての20重量%のベルサル(Versal)250アルミナと混合し、そしてこれらの混合物を押出すことにより調製した。TISの押出物(1/16インチ、三葉形)を、TISパウダーを、バインダーとしての20重量%のルドックス(Ludox)AS-40(コロイダルシリカ)とともに押し出すことにより調製した。管形反応器に150mlのこれらの押出物を充填し、150mlの不活性アルミナタブレットと共に均一に混合した。管形反応器を種々の※

※温度に加熱し、大豆オイル(LHSV 0.53時間⁻¹)及びメタノール(LHSV 0.9時間⁻¹)の混合液を触媒の上にポンプで注入した。工程中、圧力を窒素で40バーに保持した。これらの実験中での重要なパラメータは、ある条件下で達せられる、脂肪酸メチルエステルへの分裂度、選択率及び収率である。種々の触媒を用いたこれらの実験の結果を表3に示す。比較のため、TiO₂(1/8インチ タブレット)上での転化を示した。

【0037】

【表3】

表3 大豆オイルの固定ベッドアルコールシスにおける固体触媒の成績

実施例	触媒	温度 (℃)	分裂度 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
8	ETAS-10	220	97	90	87
9	ETS-4	210	94	86	81
10	TIS	210	93	90	84
比較例	TiO ₂	220	49	76	37

【0038】実施例11~12

いくつかの実験を、大豆オイル供給原料中へ3.5重量%の遊離脂肪酸を添加した以外は、実施例1の方法に従

って行った。これらの実験の結果を、表4に示す。

【0039】

【表4】

表4 3.5重量%の遊離脂肪酸存在下での、大豆オイルの固定ベッドアルコーリスにおける固体触媒の成績

実施例	触媒	温度 (℃)	分裂度 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
11	BTS-4	210	91	85	77
12	TIS	210	93	90	84

【0040】実施例13

高圧オートクレーブに、200gのナタネ油、156gの2-エチルヘキサノール(EH)及び0.7gのETS-4を充填した。オートクレーブに窒素を流し、次いで240℃まで加熱した。この温度には、23分後に到達した(t.)。この実験においては、2-エチルヘキサノールに対するナタネ油のモル比は5~1であり、反応器の最大圧は結局3バールになった。反応の間、種々の*

10* 時点において、試料を採取し、その組成をガスクロマトグラフィーで決定した。240℃での反応90分後、反応混合液中のエステルの量は、70.2重量%であり、一方、全生成物に対する生成されたエステルの比は89%であった。反応により得られた結果を表5に示す。

【0041】

【表5】

時 間 (分)	0 (昇温中)	0 (240℃)	5	10	20	30	50	70	90
脂肪酸									
EHのエステル	0	0	0.5	1.7	6.9	25.0	57.5	65.0	70.2
トリグリセリド	56.1	54.4	54.0	52.0	44.9	26.7	2.2	0.6	0.3
ジグリセリド	0	2.7	2.7	4.0	7.1	11.4	9.0	6.0	4.2
モノグリセリド	0	0	0	0	0.4	1.8	6.2	5.4	4.1
遊離脂肪酸	0.1	0.1	0.11	0.13	0.15	0.12	0.12	0.14	0.13
2-エチルヘキサノール	43.8	42.8	42.7	42.2	40.6	35.0	25.0	22.9	21.1

実施例14

高圧オートクレーブに、280gのナタネ油、72gのメタノール及び0.7gのETS-4を充填した。オートクレーブに窒素を流し、次いで230℃まで加熱した。この温度には、31分後に到達した(t.)。この実験においては、メタノールに対するナタネ油のモル比は7~1であり、反応器の最大圧は結局32バールになった。反応の間、種々の時点において、試料を採取し、※

※それらの組成をガスクロマトグラフィーで決定した。230℃での反応90分後、反応混合液中のエステルの量は、80.7重量%であり、一方、全生成物に対する生成されたエステルの比は93%であった。反応により得られた結果を表6に示す。

【0042】

【表6】

時 間 (分)	0 (昇温中)	0 (240℃)	5	10	20	30	50	70	90
脂肪酸									
メタノールのエステル	0	17.0	50.8	62.1	71.6	76.6	78.4	78.9	80.7
トリグリセリド	79.5	54.2	16.5	7.4	1.8	0.6	0.2	0	0
ジグリセリド	0	8.0	11.4	8.9	4.2	2.3	1.3	1.0	0.8
モノグリセリド	0	2.0	5.7	7.6	8.5	7.0	6.9	6.9	5.4
メタノール	20.5	18.8	15.6	14.0	13.9	13.5	13.2	13.2	13.1

実施例15

反応器の中で、5gのポリビニルアセテート(PVAc、ケン化価650mg KOH/g)を111gのメタノールと混合した。反応器に窒素を流した。混合液を66℃まで加熱後、2.3gのETS-4を、攪拌し続けながら加えた。PVAcのポリビニルアルコールへの反応は、時間の関数としてケン化価を測定することによって追った。反応の4時間後、ケン化価は7.1mg K

OH/gであり、ポリビニルアルコールへのPVAcの高い転化を示していた。このことは、HPLCにより確認した。

【0043】実施例16

反応器の中で、5gのポリビニルアセテート(PVAc、ケン化価650mg KOH/g)を111gのメタノールと混合した。反応器に窒素を流した。混合液を66℃まで加熱後、2.4gのETS-10を、攪拌し続

11

けながら加えた。反応の4時間後、ケン化価は195 m g KOH/gまで減少し、ポリビニルアルコールへのPVAcの加水分解度が60%を超えたことを示していた。

【0044】

【発明の効果】本発明の触媒及びそれを用いたエステル*

12

*交換方法は、固定ベッド法の適用が可能、触媒の損失が無い、触媒からの不純物が生成物中に存在しない、高純度の生成物が得られる、発泡は無いが非常に少ない、供給原料の組成に対する触媒の感受性が低い、という効果を有し、良好な反応効率、例えば、選択率や収率を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 コルネリス ロエランド バエンス
オランダ国、5311 シージェイ ガメレ
ン、デルカント 6

(72)発明者 ヘルベ ヒネケンス
ベルギー国、9230 ベッテレン、ベギーネ
ンストラート 32
(72)発明者 ジュリエン マルテンス
ベルギー国、9920 ロベンデゲム、ハーン
チェンストラート 6

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成13年11月13日(2001.11.13)

【公開番号】特開平7-173103
 【公開日】平成7年7月11日(1995.7.11)
 【年通号数】公開特許公報7-1732
 【出願番号】特願平6-116052
 【国際特許分類第7版】

C07C 69/30
 B01J 29/04
 C07C 67/03
 // C07B 61/00 300

【F I】

C07C 69/30
 B01J 29/04
 C07C 67/03
 C07B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成13年4月16日(2001.4.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応条件下で反応混合物に実質的に不溶性である触媒を用いたカルボン酸エステルのエステル交換方法であって、該触媒は、活性成分として、周期表第4A族元素のシリケートの少なくとも一つを含むところのカルボン酸エステルのエステル交換反応の方法。

【請求項2】 該第4A族元素がチタン又はジルコニウムであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 該触媒が、結晶性チタンシリケート、結晶性チタン-アルミニウムシリケート及びアモルファスチタンシリケートからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項2記載の方法。

【請求項4】 触媒としてチタンに基づくゼオライトを用いることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 該アモルファスチタンシリケートがケイ

素及びチタンの均一混合オキシドを含むことを特徴とする、請求項3記載の方法。

【請求項6】 カルボン酸エステルがアルコール、カルボン酸或いはカルボン酸エステルとエステル交換されることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 トリグリセリドがアルコールとエステル交換されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 エステル又はポリマー状エステルがエステル交換されることを特徴とする、請求項1乃至7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 用いる触媒が、金属として計算して、1~60重量%の該第4A族元素を含んでいることを特徴とする、請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 該4A族元素の量が、金属として計算して、反応体の重量をベースとして、少なくとも0.001重量%であることを特徴とする、請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】 活性成分として、周期表第4A族の元素の少なくとも一つのシリケートを含んだ触媒を、カルボン酸エステルのエステル交換反応のために用いる方法。